

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-259868

(43)Date of publication of application : 03.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/80

H01M 10/40

(21)Application number : 08-071636

(71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO
LTD

(22)Date of filing : 27.03.1996

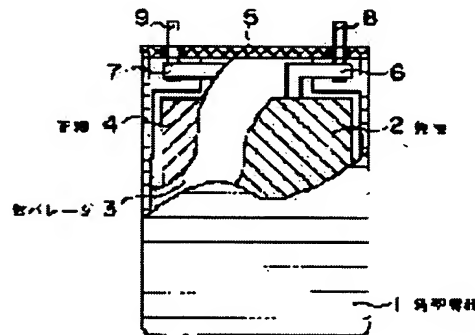
(72)Inventor : ISHIZU TAKENORI
ODA MITSUNORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the deterioration of capacity accompanying the progress of charge and discharge cycle by using a negative electrode having a specified structure as negative electrode in a nonaqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode, a nonaqueous electrolyte containing alkali metal ion, and the negative electrode.

SOLUTION: As a negative electrode 2, a negative electrode obtained by filling a mix containing a material capable of storing and releasing alkali metal, preferably, carbon material or a carbon material supporting a metal (e.g. ultra fine particle of silver) capable of forming an alloy with alkali metal, and a metal powder (e.g. copper powder) forming no alloy with alkali metal in a metal current collector (e.g. copper foamed body obtained from polyvinylidene fluoride and copper powder) which is a three-dimensional porous body forming no alloy with alkali metal, preferably, foamed metal or metal felt, is used. Consequently, the reduction in active material utilizing ratio accompanying the thickening of electrode can be reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259868

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	D
	4/80			C
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-71636

(22) 出願日 平成8年(1996)3月27日

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(72) 発明者 石津 竹規

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

戸電機株式会社内

(72) 発明者 織田 光徳

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神

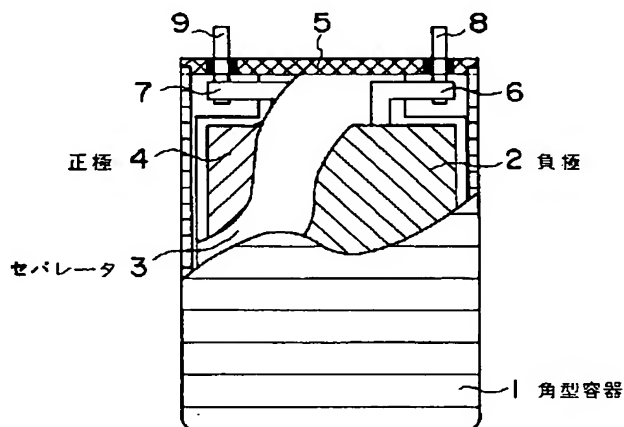
戸電機株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極の充放電サイクルの進行にともなう容量劣化の軽減および電極厚形成にともなう活物質利用率減少の軽減が可能となるようにすること。

【解決手段】 非水電解液二次電池において、アルカリ金属との間で合金を形成しない金属集電体に、アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料と、アルカリ金属との間で合金を形成しない金属粉末を含む合剤を充填した負極を使用した。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極とアルカリ金属イオンを含む非水電解液と負極を具備する非水電解液二次電池において、アルカリ金属との間で合金を形成しない金属集電体に、アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料と、アルカリ金属との間で合金を形成しない金属粉末を含む合剤を充填した負極を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料が、炭素材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料が、アルカリ金属との間で合金を形成しうる金属を担持した炭素材料であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】アルカリ金属との間で合金を形成しない金属集電体が発泡金属あるいは金属フェルトなどの三次元多孔体であることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を使用する二次電池の負極に関する物である。

【0002】

【従来の技術】従来、一般的に使用される二次電池としては、鉛電池、ニッケル・カドミウム電池などの水溶液系二次電池が主流であった。これらの水溶液系二次電池はサイクル特性には優れるものの電池重量やエネルギー密度の点で十分に満足できるものとは言えない。

【0003】この要求に応える二次電池として、負極に金属リチウムや炭素材料を使用した非水電解液二次電池の研究が盛んに行われている。この電池の特徴は、高エネルギー密度で、かつ軽量である点が挙げられる。しかし、金属リチウムを使用した場合、充放電サイクルの進行にともない充電時に負極表面に針状結晶が析出する。そのため、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を引き起こすことが問題となっている。

【0004】これに対しリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極材料として用いた場合、充放電サイクルが進行しても炭素表面に針状結晶の析出は見られず、そのため内部短絡を起こしにくく、充放電を良好に繰り返すことができる。よって非水電解液二次電池としては、負極に炭素材料が用いられることが主流となった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の非水電解液二次電池の負極材料として炭素材料を単独で用いた特開平06-020680号公報などの場合、充放電サイクルの進行にともない容量が徐々に減少していく問題点がある。また、大容量の電池を作製するにあたり、電極面積を増加する方法も考えられるが、単

(2)

2

特開平9-259868

純な大面積化だけで対処するのは集電性の問題などから限界がある。そのため、薄型電極を積層する構造の範囲内で考えるなら、電極面積を大きくするとともに積層枚数をさらに増す必要があり、その結果電極の取扱い性の悪さ、積層工程の煩雑さなどの作業性低下、さらには電極間での短絡の危険性の増大の問題を生じてくる。これらの理由から、一つの方法として電極自体を厚形化することによる電極枚数低減、取扱い性向上などの改良が期待される。しかし、上述した特開平06-02680号公報のように負極材料として炭素材料を単独で用いた場合、炭素材料が金属に比べ電気抵抗が数百倍も高いため、電極を厚形化することにより活物質利用率が減少するなどの問題点があった。

【0006】本発明の目的は、充放電サイクルの進行にともなう容量劣化を軽減し、電極の厚形化にともなう活物質利用率の減少を軽減することができる非水電解液二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、非水電解液二次電池用負極としてアルカリ金属と合金化しない金属集電体に、アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料と、アルカリ金属と合金化しない金属粉末を含む合剤を充填したものを使用することを特徴とするものである。

【0008】金属は炭素材料と比較してその電気抵抗が数百分の1と小さいため、アルカリ金属と合金化しない金属粉末を添加することにより、導電性が向上し、電気的接触が不十分で充放電反応に余り関与していなかった炭素材料の利用率が向上する。

【0009】アルカリ金属と合金化しない金属を導電剤に選んだのは、アルカリ金属と合金化する金属を使用すると充放電により体積変化が生じること、あるいは、アルカリ金属との合金化によりわずかながら導電性が低下するなど、導電剤として不都合なことが懸念されるためである。

【0010】アルカリ金属と合金化しない金属とは、たとえば銅、クロム、チタンなどがある。前述した特開平06-02680号公報では、アルカリ金属と合金化しない金属の実施例としてニッケルを記載しているが、ニッケルはわずかではあるがアルカリ金属と合金化することが知られている。

【0011】アルカリ金属と合金化しない金属粉末としては、球状、鱗片状、繊維状などの形状のものが使用可能である。球状粉末は炭素粉末の粒子間に充填しやすい。繊維状粉末は、複数の炭素粉末にわたって接触する。鱗片状粉末は、複数の炭素粉末にわたって接触すると共に炭素粉末との接触面積が広いなどの特徴がある。充填のしやすさは、球状、繊維状、鱗片状となるにつれて低下するが、炭素粉末との接触性は増加するため目的、用途などに応じて使い分けすることが可能である。

【0012】アルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料としては、各種炭素材料、Nb205、Li4Ti5012などの酸化物系材料、合金などが使用可能である。

【0013】アルカリ金属との間で合金を形成しうる金属を微細担持した炭素材料では、金属が炭素材料と密着しているため、両者の間の電子およびLiイオンの授受が円滑であるためLiイオンの吸蔵・放出助剤として有効に活用できる。また、金属の粒径も小さいため、Liイオンの吸蔵・放出による体積変化も周囲の空隙で吸収可能である。アルカリ金属と合金形成可能な金属としては、アルミニウム、鉛、銀などが利用可能である。本発明の適用可能な電極構造としては、圧延、電解という箔塗布型、発泡体、フェルト、メッシュ、エキスパンドなどの三次元基体を利用するものなどがあげられる。

【0014】また、アルカリ金属と合金化する金属を炭素材料に担持させることにより、導電性が向上するとともに、その金属自体がアルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料であり、炭素材料と比較してアルカリ金属を吸蔵・放出可能な量が理論的に大きいため、同一重量の炭素材料と置換しても、放電容量を向上することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】図1に本発明の例である角形電池の一部欠断面図を示す。1はステンレス鋼製の角形容器であり、その内部に負極2と、セパレータ3、正極4を収納している。負極は銅発泡体に炭素材料と銅粉末を保持させたものであり、ポリエチレン製の多孔質セパレータ3を介して、正極4と交互に挿入されている。5は容器蓋であり、容器1の開口部に周縁部で溶接されている。6は負極2の上部に設けた負極リードであり、負極端子8に接続している。7は正極4の上部に設けた正極リードであり、正極端子9に接続している。負極端子8および正極端子9は容器蓋5と絶縁されている。電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒にLiPF₆（溶質）を用いている。これを容器1内に収納している。

【0016】

【実施例】

実施例1

使用した負極2は次のようにして作製した。炭素粉末63重量%、結着剤としてN-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン7重量%、銅粉末30重量%を混合しペースト状にした。このペーストを銅発泡体に塗布した後、乾燥、圧縮成形し、厚さ400μmの負極板を得た。

【0017】正極4は次のようにして作製した。正極活物質としてLiCoO₂を85重量%、導電剤としてカーボン10重量%、結着剤としてN-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン5重量%を混合しペースト状にした。このペーストをアルミニウム発泡体に塗布した後、乾燥、圧縮成形し、厚さ450μmの

正極板を得た。

【0018】上記正極4枚と負極5枚を使用して、二次電池を作製した。セパレータは、厚さ25μmのポリエチレン製多孔質膜を用いた。非水電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:2混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。

【0019】実施例2

負極材料を炭素粉末に代わり、銀の超微粉末を担持した炭素粉末を使用すること以外は実施例1と同じ方法で電池を作製した。

【0020】実施例3

負極材料を炭素粉末に代わり、銀の超微粉末を担持した炭素粉末を使用し、集電体を銅発泡体に代わり、50μmの銅箔を使用すること以外は実施例1と同じ方法で電池を作製した。

【0021】比較例1

負極合剤組成を炭素粉末90重量%、結着剤としてN-メチルー2-ピロリドンに溶解したポリフッ化ビニリデン10重量%とし、実施例1の銅粉末分を集電体重量に転換すること、つまり、アルカリ金属と合金化しない金属の総重量は変わらずに負極を作製すること以外は実施例1と同じ方法で電池を作製した。

【0022】比較例2

負極集電体を銅発泡体の代わりに銅箔を使用すること以外は比較例1と同じ方法で電池を作製した。

【0023】上記実施例1～3および比較例1、2で作製した電池を0.1Cで充放電したときの放電容量を測定した。その結果を図2に示す。

【0024】図2より実施例1～3は1サイクル目から比較例1、2の放電容量を上回っている。特に、実施例2は放電容量が最も高く、また100サイクルを経過しても容量劣化がみられない。このことから炭素材料に金属粉末を添加することにより電池容量を増加し、サイクル特性が向上することがわかる。

【0025】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、負極に金属粉末を添加することにより、導電性が向上し、サイクル劣化を軽減するとともに電氣的接触が不十分で充放電反応に余り関与していなかった炭素材料の利用率を向上した。また、アルカリ金属と合金化する金属を炭素材料に担持させることにより、導電性が向上するとともに、その金属自体がアルカリ金属を吸蔵・放出可能な材料であり、炭素材料と比較してアルカリ金属を吸蔵・放出可能な量が論理的に大きいため、同一重量の炭素材料と置換しても、放電容量を向上することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解液二次電池の一部欠断面図である。

50 【図2】本発明に係わる非水電解液二次電池の実施例1

(4)

特開平9-259868

5

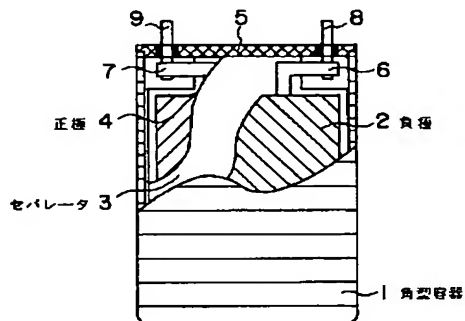
6

～3および比較例1、2により作製した電池の充放電サイクルにともなう放電容量の変化を表したものである。

【符号の説明】

1は角形容器、2は負極、3はセパレータ、4は正極。

【図1】



【図2】

